



特許願

昭和 50 年 12 月 22 日

特許庁長官 清藤英雄 殿

1. 発明の名称

ハンドルセイ
発泡性ポリオレフィン樹脂粒子の製造方法

2. 発明者

ヒラカ シナカヘラシモジ
住所 神奈川県平塚市中原下宿 199
氏名 稲山博之 (ほか 3 名)

3. 特許出願人

ナロウタ クチサイライチヨウ
住所 東京都千代田区内幸町 2丁目1番1号
名称 日本ステレンペーパー株式会社
ナガノワキチ
代使者 長野和吉



4. 代理人

ナロウタ クチサイライチヨウ
住所 (〒100) 東京都千代田区丸の内 2丁目 5番 2号
名称 三菱瓦斯化学株式会社
ナガノワキチ
代表者 相川泰吉
(電話番号 283-5125-5130)



50 153107

明細書

1. 発明の名称

発泡性ポリオレフィン樹脂粒子の製造方法

2. 特許請求の範囲

分散剤を存在させた水性媒質中に、ポリオレフィン樹脂、該樹脂を架橋せ得る架橋剤、該樹脂 100 部量部に対し 1.0 ~ 8.0 部量部のステレン系単量体及び該単量体を重合せ得る触媒を分散させ、前記単量体の重合及び前記ポリオレフィン樹脂の架橋を行なわせたのち一旦冷却し、次いで、該系にさらに前記ポリオレフィン樹脂 100 部量部に対し 2.0 ~ 7.0 部量部のステレン系単量体、該単量体を重合せ得る触媒及び発泡剤を添加したのちステレン系単量体を重合させることを特徴とする発泡性ポリオレフィン樹脂粒子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は発泡性ポリオレフィン樹脂粒子の製

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 52-76372

⑫公開日 昭 52. (1977) 6. 27

⑬特願昭 50-153107

⑭出願日 昭 50. (1975) 12. 22

審査請求 未請求 (全 8 頁)

序内整理番号

7811 07
64244 45

⑮日本分類

26(1)H60/1.22
26(3)E8/1

⑯Int.Cl²

C08J 9/161
C08F255/02

識別
記号

造方法に関するものである。更に詳しくは、ポリオレフィン樹脂粒子に発泡剤を含ませて発泡性ポリオレフィン樹脂粒子となし、該粒子を軟化点以上に加熱して予備発泡粒子となす時に均質且つ高倍率に発泡し、該発泡粒子を型枠に充填し更に加熱することによりさらに高倍率に二次発泡させることができる、成型性に優れ且つ発泡剤の保持性が良く、長期間放置した場合でも高発泡性を維持する発泡性ポリオレフィン樹脂粒子を工業的に有利に製造する方法に関するものである。

通常、高倍率に予備発泡し得る発泡性ポリオレフィン樹脂粒子を得るには、たとえば、ローブタン、iso-ローブタン、ローベンタン、iso-ベンタン、ジクロロジフルオロメタン等の揮発性発泡剤をポリオレフィン樹脂粒子に含ませることが必要である。然しポリオレフィン樹脂は、ガス透過性が大きく、発泡剤の逃散が早い為に、発泡剤を含ませしめた後迅速に加熱予備発泡せしめないと、時間の経過と共に急速に発

泡性が低下する。又成形時には一度予備発泡した粒子に再度発泡剤を含浸せしめて二次発泡をさせることが必要である。しかし一度予備発泡させた粒子に更に発泡剤を含浸させるには耐圧、大容量の容器、加熱、冷却装置等の設備が必要であると共に、作業操作が煩雑となる欠点がある。

そこでポリオレフィン樹脂に含浸せしめた弹性発泡剤の逃散を防止し、発泡を行なわせる方法として該樹脂の分子間に架橋を生じさせ、該樹脂の粘弾性的流動性を発泡に適した状態とすることが知られている。すなわち、①ポリオレフィン樹脂に種々の方法により発泡剤を含有させたのち放射線を照射して架橋せしめる方法、②該樹脂に発泡剤及び有機過酸化物からなる架橋剤を混合した組成物を加熱し発泡剤を含浸させると共に過酸化物の分解によつて発生したラジカルによつてポリオレフィン樹脂を架橋させる方法、例えば特公昭45-52622号の如く発泡剤の合併と架橋とを並行して

- 5 -

であつたり、また二次発泡力が劣り、成形性のよい発泡性粒子は得られ難い。これらの欠点を改良する手段として特昭49-97884号の方法がまた提案されている。この方法では、これまでの欠点が改良された剛性のある発泡性ポリエチレン樹脂粒子に適するポリエチレン樹脂粒子であるが、これに発泡剤を含浸させた発泡性粒子を使用した発泡成形品は、粒子同志の吸着性等が十分でなく、脆く、剛性に劣り、物性、特に耐折曲げ性に劣る欠点がある。

本発明者等は、これらの種々の欠点を克服し、耐熱、耐薬品性に富み弹性発泡剤の保持性に優れ、予備発泡時の高発泡性及び成形時の二次発泡力が大きく優れた成形性を有し、且つまたポリオレフィン樹脂特有の性質を維持し乍ら、剛性に富む発泡性ポリオレフィン樹脂粒子を工業的に有利に製造する方法について脱草研究した結果、ポリオレフィン樹脂を架橋せしめるにステレン系単量体を合併、重合させることにより発泡剤の保持性が著しく改善され、二次発

泡性が向上し、二次発泡時におけるポリオレフィン樹脂粒子同志の吸着性がよくかつ成形後の吸着性のない発泡成形品を賦与する発泡性粒子を得られることを見出した。

然し、前者は特別な設備と莫大な費用を要したかつて発泡性ポリオレフィン樹脂粒子自体が高価となり経済的に好ましくない。後者の方針においては、ポリオレフィン樹脂の架橋と発泡剤の合併を同時に行なわせるものであるが、要領を能率的に行なわせるには、通常140℃以上の比較的高温で行なわせることが必要であり、この様な高温下では、ポリオレフィン樹脂は一部溶融し、ポリオレフィン樹脂粒子同志の吸着が起り易く、しかも弹性発泡剤が共存するため、さらに一層ポリオレフィン樹脂粒子同志の吸着が起り易くなり塊状化し易い欠点がある。また、特公昭45-32623号公報の方針も提案されているが、この方法では、ポリエチレン樹脂粒子に対するステレン単量体の量が制限され、ステレン単量体を使用し、これを重合させてポリエチレン樹脂粒子中にポリスチレンを含ませる目的を十分に發揮することができない。これを予備発泡させた際発泡性が不十分

- 4 -

泡性が向上し、二次発泡時におけるポリオレフィン樹脂粒子同志の吸着性がよくかつ成形後の吸着性のない発泡成形品を賦与する発泡性粒子を得られることを見出した。

すなわち、分散剤を存在させた水性媒質中に、ポリオレフィン樹脂、該樹脂を架橋させ得る架橋剤、該樹脂100重量部に対し10～80重量部のステレン系単量体及び該単量体を重合させ得る触媒を分散させ、前記単量体の重合及び即ちポリオレフィン樹脂の架橋を行なわせたのち一旦冷却し、次いで該系にさらに前記ポリオレフィン樹脂100重量部に対し20～70重量部のステレン系単量体、該単量体を重合させ得る触媒及び発泡剤を添加したのち、ステレン系単量体を重合させることを特徴とする発泡性ポリオレフィン樹脂粒子の製造方法に関する。

本発明に使用するポリオレフィン樹脂は、低密度及び高密度ポリエチレン、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体、エチレンを50mol%以上含む他のビニル単量体との共重合体、エチレ

- 5 -

-476-

- 6 -

特開昭52-76372(3)

シーブロビレン共重合体等、またはポリオレフ
イン樹脂50wt%以上を含む他の熱可塑性樹脂
等とのブレンド物で球状またはペレット状の粒
子形のもので大きさは通常1~5mm程度のもの
が用いられる。本発明においては結晶化度が大
きく、高密度で且つ軟化温度の高いポリオレフ
イン樹脂粒子が揮発性発泡剤の保持性に優れし
かも剛性に富む成形品が得られるため好適であ
る。

本発明で使用されるポリオレフィン樹脂を製
造させ得る架橋剤としては、たとえば、ジ-tert.
-ブチルバーオキサイド、ジクミルバーオキサイ
ド、tert.-ブチルクミルバーオキサイド、
2.5-ジメチル-2.5-ジ(tert-ブチルバ
ー^ルオキシ)ヘキサン、1,3-ビス-(tert.-ブ
チルバーオキシ-イソプロピル)ベンゼン、1
,1-ジ-tert.-ブチルバーオキシ-3,3,5-
トリメチルシクロヘキサン、4,4-ジブチルバ
ー^ルオキシパレリックアシドローブチルエステ
ル等がある。

- 7 -

ルなどとの混合物が用いられ、該ステレン系單
量体は、ポリオレフィン樹脂100重量部に対
し30~150重量部用いられる。該ステレン
系單量体は上記の範囲内で用いられ、使用量が
30重量部より少ないと、発泡剤の保持性
が悪く、二次発泡力が小さく、また150重量
部より多くなると、ポリオレフィン樹脂特有の
物性を失ない優くて脆いものとなり好ましくな
い。前記ステレン系單量体の使用量は50~9
0重量部が好適である。本発明においては、ポ
リオレフィン樹脂粒子を架橋させる前後に、前
記ステレン系單量体をポリオレフィン樹脂粒子
に含浸させ、重合させることが特徴であり、所
定量の前記ステレン系單量体を、まず、ポリオ
レフィン樹脂100重量部に対し10~80重量
部添加し、ポリオレフィン樹脂粒子に含浸後
を重合させ、次いで、ポリオレフィン樹脂の架
橋後さらにポリオレフィン樹脂100重量部に
対し20~70重量部添加し、ポリオレフィン
樹脂粒子に含浸させ、重合せるものである。

- 9 -

該架橋剤は、ステレン系單量体に溶解させて
ステレン系單量体と共にポリオレフィン樹脂粒
子中に含浸せしめるのが好ましい。その他のポ
リオレフィン樹脂を僅かに溶解させ、かつ、ス
テレン系單量体の重合反応に支障を来たさない
溶剤に溶解させて添加することもできる。使用
量は通常ポリオレフィン樹脂粒子100重量部
に対して3重量部以下、一般には0.2~2.0重
量部で十分である。ポリオレフィン樹脂粒子は
上記架橋剤によつてケル分率(キシレン不溶
分)20~60重量%の均質な架橋を有する粒
子に説明される。ケル分率が20%以下では発
泡粒子が吸着し易く、予備発泡時に吸着し易い。
又、60%以上では発泡しにくくなり硬さが増
して得られた成形品が得られ難い。

本発明ではステレン系單量体が用いられる。
該單量体としては、ステレン、ローメチルスチ
レンまたは、ステレンを主成分とするステレン
と共重合可能な他の單量体、たとえば、メチル
メタクリレート、アクリロニトリル、塩化ビニ
ル等がある。

- 8 -

本発明では、さらに前記ステレン系單量体の
他に少量のジビニル化合物、たとえば、ジビニ
ルベンゼン、ジビニルトルエンなどを前記ステ
レン系單量体と混合して用いることが好ましい。
該ジビニル化合物を用いることによりポリスチ
レン樹脂の分子間に交叉結合が起^り、得ら
れる成形品の機械的強度、耐熱性、耐油耐薬品
性を向上させることが出来る。又、重合或いは
架橋反応時の粒子間の融着を防止するために
も有用である。然し、この添加量が多い場合には
交叉結合が多くなり発泡しにくくなる。従つ
て使用量はステレン系單量体100重量部に対
して0.25重量部以下、通常0.01~0.2重量
部で十分である。

ステレン系單量体を重合させるのに使用され
る触媒としては、たとえば、ベンゾイルバーオキ
サイド、ジ-ターシヤリーブチル・バーオキサイ
ド、クメン・バーオキサイドなどの有機過酸
物またはアソビスイソブチロニトリル、等であ
る。これらの重合触媒はステレン系單量体に接

- 10 -

解せしめて用いるのが好ましい。使用量はステレン系単量体100重量部に対して2重量部以下の量、通常0.5～1.5重量部で十分である。

本発明で使用される分散剤としては、水に難溶性の金属塩、又はポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルローズ等の有機分散剤が使用し得る。特に周辺錠錠第Ⅱ族の金属の炭酸塩もしくは水酸化物が好ましい。例えば、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化バリウム、堿基性炭酸亜鉛等は水性媒質中でのポリオレフィン樹脂粒子の分散保護効果が優れている。これらのうち特に堿基性炭酸亜鉛は、有機過酸化物等の水性媒質中への分散を促進しポリオレフィン樹脂粒子の離着防止に効果がある。その使用量はポリオレフィン樹脂粒子100重量部に対して2重量部以下の量で十分である。

また、本発明に用いられる発泡剤は、プロパン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、

-11-

防止剤等の所望の公知の添加剤を必要に応じて加することは差しつかえない。

上述したように、本発明による発泡性ポリオレフィン樹脂粒子は、まず、ポリオレフィン樹脂粒子に所定量のステレン系単量体の一部を混合せしめた後、均一に合流させ該単量体を重合させたのちポリオレフィン樹脂を架橋させる。
次いで、さらにステレン系樹脂を含設させるとともに発泡剤を含有させ、該単量体を重合させ、また所望によりジビニル化合物を添加してポリステレン樹脂の交叉結合を行なわせた架橋された発泡性粒子であつて、耐熱性、成形品性、発泡剤の保持性がよく、予備発泡性が良好で、二次発泡力にすぐれ、成形性が良好である。さらには得られた成形品は韌性に富み、機械的強度、特に耐折曲げ強度が良く、耐永久強性も良好である。

次に本発明方法を実施例を示して更に具体的に説明する。

-15-

オクタン等の炭素数3～8の常圧で気体ないし液状の脂肪族炭化水素、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロモノフルオロメタン、モノクロロペンタフルオロエタン等のハロゲン化炭化水素または石油エーテルなどがあげられ、常圧下沸点が100℃以下の常圧で気体ないし液状化合物である。これらの発泡剤は1種または2種以上の混合物で使用され、特に脂肪族炭化水素とハロゲン化炭化水素との組合せが好適である。本発明によればこれらの発泡剤は、ポリオレフィン樹脂を架橋させたのち、ステレン系単量体を更に添加する際に加えられる。該発泡剤は通常、ポリオレフィン樹脂及び添加されたステレン系単量体の合計量に対し40重量部以下、30～10重量部が用いられる。また沸点100～150℃の芳香族炭化水素、たとえば、トルエン、キシレンなどを少量併用すると前記発泡剤の保持性が改善されるので好ましい一つの選択である。

さらに、本発明では、難燃剤、着色剤、帶基

-12-

実施例 1

内容積2名のオートクレーブに純水1000重量部及び分散剤として堿基性炭酸亜鉛2重量部を加えた水性媒質中に粒径2～4mmのM1が1.0、密度0.923及び軟化点100℃のポリエチレン樹脂粒子200重量部を懸滴せしめた。これにステレン単量体100重量部に重合用触媒としてベンゾイルペーオキサイド1.0重量部及びジビニルベンゼン0.1重量部、架橋剤としてジクミルペーオキサイド1.6重量部とを溶解せしめた。単量体溶液を搅拌しながら前記水性媒質中に添加した後系内を密閉復換し、搅拌速度400r.p.m.にて系内の温度70℃で1時間搅拌したのち、温度を85℃に昇温し搅拌下に2時間保持してステレンを重合させたのち更に150℃に昇温して搅拌下に2時間保持した後室温に冷却した。

次いで、更にステレン単量体60重量部にベンゾイルペーオキサイド1.6重量部、ジビニルベンゼン0.06重量部及び~~ジクミルペー~~へ

-14-

るステレン単量体を¹重量部、重合触媒ペ
ンソイルバーオキサイドを^{1.5}重量部、ジビニ
ルベンゼンを^{0.15}重量部、更に二段目の反応操
作において添加するステレン単量体を^{5.0}重量
部、重合触媒ベンゾイルバーオキサイドを^{0.05}
重量部、ジビニルベンゼンを^{0.05}重量部、発泡
剤ローハキサン^{5.0}重量部、更にジクロロジフ
ルオロメタン^{1.00}重量部にした以外は全て実
施例1と同一の条件で行なつて内部にポリエチ
レン樹脂を含有する発泡性架橋ポリエチレン樹
脂粒子を得た。

該樹脂粒子のゲル分率は38%で発泡剤含有量は該樹脂粒子^{1.00}重量部に対して^{1.5}重量部であつた。又この樹脂粒子を水蒸気で^{1.15}℃に加熱した結果見かけ比重^{0.028}の予備発泡粒子が得られた。該予備発泡粒子を乾燥したのち金型に充填し、実施例1と同様にして外觀、触感性ともにすぐれ、強靭性がある成形品を得た。

-16-

実施例 2

実施例1の一段目の反応操作に於いて添加す

-15-

実施例 3

実施例1の一段目の反応操作に於いて添加するステレン単量体を^{6.0}重量部、ベンゾイルバーオキサイドを^{0.6}重量部、ジビニルベンゼンを^{0.06}重量部、更に二段目の反応操作に於いて添加するステレン単量体を^{4.0}重量部、ベンゾイルバーオキサイドを^{0.4}重量部、ジビニルベンゼンを^{0.04}重量部、ローハキサン^{3.0}重量部及びジクロロジフルオロメタン^{6.0}重量部にした以外は実施例1と同条件で行なつて内部にポリスチレン樹脂を含有する発泡性架橋ポリエチレン樹脂粒子を得た。該樹脂粒子のゲル分率は56%で発泡剤含有量は該樹脂粒子^{1.00}重量部に対して^{1.1}重量部であつた。またこの樹脂粒子を水蒸気で^{1.20}℃に加熱して見かけ比重^{0.027}の予備発泡粒子が得られた。

実施例 4

実施例1において、ポリエチレン樹脂粒子をM1が0.3、密度0.955の高密度ポリエチ

-17-

ン樹脂粒子を使用した以外は実施例1と同条件で行なつて内部にポリスチレン樹脂を含有する発泡性架橋ポリエチレン樹脂粒子を得た。該樹脂粒子のゲル分率は40%で発泡剤含有量は該樹脂粒子^{1.00}重量部に対して^{1.6}重量部であつた。この樹脂粒子を水蒸気で^{1.15}℃に加熱して見かけ比重^{0.025}の予備発泡粒子を得た。

得られた予備発泡粒子を乾燥した後各々金型に充填し、水蒸気で圧力^{1.5 kg/cm^2}に加压し、加熱成形して外觀、触感性ともに從れ韌性があり、耐折曲げ性、耐圧縮永久歪もすぐれた成形品を得た。

実施例 5

ジクロロジフルオロメタンを使用する場合
実施例1において、発泡剤としてローブタン^{3.6}重量部用いた以外は実施例1と同様に行なつて発泡性架橋ポリエチレン樹脂粒子を得た。

得られた内部にポリスチレン樹脂を含有する発泡性架橋ポリエチレン樹脂粒子のゲル分率は45%であつた。又発泡剤の含有量は該樹脂粒

-479-

-18-

物性がある成形品を得た。

子100重量部に対して70重量部であつた。次に該樹脂粒子を水蒸気で110℃に加熱した結果見かけ比重0.029の均質微細なセル状態を有する予備発泡粒子が得られた。この予備発泡粒子を風乾した後、金型に充填し、水蒸気によつて圧力1.5kg/cm²で加熱成形し、外観、融着共に優れた成形品を得た。また得られた成形品は強靭性があり、耐折曲げ性にすぐれ、耐圧縮永久歪もすぐれていた。

実施例 6

実施例1においてローへキサンを使用することなく、ジクロロフルオロメタンのみを使用した以外は実施例1と同様にして発泡性架橋ポリエチレン樹脂粒子を得た。該樹脂粒子はゲル分率4.5%で、発泡剤の含有量は樹脂100重量部に対し13.5重量部であつた。該樹脂粒子を水蒸気で110℃に加熱し見かけ比重0.027の予備発泡粒子を得た。該予備発泡粒子を金型に充填し、実施例1と同様にして外観が良好な、

-19-

発泡剤としてローへキサン5.6重量部を溶解させた単量体溶液を前記水性媒質中に添加した後、更に発泡剤としてジクロロジフルオロメタン7.2重量部を加え、400r.p.m.で搅拌しながら80℃で5時間保持した後冷却した。

得られた内部にポリスチレン樹脂を含有する発泡性架橋ポリエチレン樹脂粒子のゲル分率は4.3%であり、発泡剤含有量はポリエチレン樹脂粒子100重量部に対し14.5重量部であつた。次に該樹脂粒子を密閉気温160℃の赤外炉で加熱した結果、比重0.028の均質微細なセル状態を有する予備発泡粒子が得られた。該予備発泡粒子を熱成後、金型に充填し、圧力1.5kg/cm²の水蒸気で加熱成形し、取縮がなく外観及び融着共に優れた厚さ10%の板状成形品を得た。該成形品は180°の折曲げ試験でも亀裂を生じない韌性に富んだ成形品であつた。

実施例 8

実施例7における最初の操作に於いて追加す

-21-

実施例 7

内容積2ℓのオートクレーブに純水1000重量部及び分散剤として塩基性炭酸亜鉛2重量部を加えた水性媒質中に実施例1に用いたポリエチレン樹脂粒子200重量部を懸濁せしめた。

これにステレン単量体60重量部、ジビニルベンゼン0.6重量部、ベンソイルペーオキサイド0.6重量部及びシクミルペーオキサイド1.6重量部を溶解せしめた単量体溶液を搅拌しながら前記水性媒質中に添加した後、系内空聞部を密閉換し、搅拌速度を400r.p.m.に合せ昇温して70℃で1時間保持し、ステレン単量体をポリエチレン樹脂粒子中に含浸せしめた後、85℃に昇温し2時間保持してステレン単量体を重合させたのち更に150℃に昇温して2時間保持した後冷却した。次いでステレン単量体100重量部にベンソイルペーオキサイド1.0重量部、ジビニルベンゼン0.1重量部及び

-20-

るステレン単量体を40重量部、ジビニルベンゼンを0.04重量部、重合用触媒ベンゾイルペーオキサイドを0.4重量部とし、更に後の操作に於いて添加するステレン単量体を60重量部、ジビニルベンゼンを0.06重量部、ベンソイルペーオキサイドを0.6重量部、発泡剤ローへキサン5.6重量部及びジクロロジフルオロメタン6.0重量部にした以外は全て実施例7と同一の条件で行なつて内部にポリスチレン樹脂を含有する発泡性架橋ポリエチレン樹脂粒子を得た。

該樹脂粒子のゲル分率は、3.9%で発泡剤含有量はポリエチレン樹脂粒子100重量部に対し14.5重量部であつた。又この樹脂粒子を温度160℃の赤外炉で加熱した結果、比重0.029の均質微細なセル状態を有する予備発泡粒子が得られた。該予備発泡粒子を熱成後、型枠に充填し、圧力1.5kg/cm²の水蒸気で加熱成形し、取縮がなく、外観及び融着共に優れた成形品を得た。この成形品は、極めて韌性に富むものであつた。

-22-

比較例 1

実施例1と同様の、ポリエチレン樹脂粒子を懸濁させ水性媒質中に、ステレン単量体1.6重量部にジビニルベンゼン0.16重量部、ベンゾイルペーオキサイド1.6重量部及び架橋剤としてジクミルペーオキサイド1.6重量部とヘキサン5.6重量部とを溶解せしめた単量体溶液を攪拌しながら即ち水性媒質中に添加した後、実施例1と同様な条件下に実施したのち、次にステレン単量体は使用することなく発泡剤としてジクロロジフルオロメタンを実施例1と同量加え、実施例1と同様な条件下に実施してポリスチレン樹脂を含有する強溶性架橋ポリエチレン樹脂粒子を得た。該樹脂粒子のゲル分率は4.2%で、発泡剤含有量は、該樹脂粒子1.0重量部に対して1.5重量部であつた。次に該樹脂粒子を水蒸気で1.5℃で加熱した結果、比重0.29の予備発泡粒子が得られた。該予備発泡粒子を風乾した後金型に充填し水蒸気によつて圧力1.5kg/cm²で加熱成形した成形品は、

- 23 -

し圧力1.5kg/cm²の水蒸気で加熱成形した成形品は二次発泡力が少なく、且つ融着の悪いオコシ状の物しか得られなかつた。

特許出願人 日本スチレンペーパー株式会社
代表者 長野和吉

代理人 三菱瓦斯化学株式会社
代表者 相川泰吉

二次発泡力が少なく、融着不十分で且つ収縮変形したものしか得られなかつた。

比較例 2

実施例1における最初の操作に於いて添加するステレン単量体を3.0重量部、ジビニルベンゼンを0.03重量部、ベンゾイルペーオキサイドを0.3重量部として、更に後半の操作に於いて添加するステレン単量体を2.0重量部、ジビニルベンゼンを0.02重量部、ベンゾイルペーオキサイドを0.2重量部、発泡剤ヨーハキサンを2.5重量部及びジクロロジフルオロメタンを5.0重量部にした以外は全て実施例1と同様に行なつて内部にポリスチレン樹脂を含有する強溶性ポリエチレン樹脂粒子を得た。該樹脂粒子のゲル分率は4.6%で発泡剤の合せ量は1.4.2重量部であつたが、該樹脂粒子を水蒸気で1.2℃で加熱しても見かけ比重0.1の低倍率の予備発泡粒子しか得られなかつた。

又該予備発泡粒子を風乾した後、金型に充填

- 24 -

5. 前記以外の著明者

ナガサキ シマエイ
住所 神奈川県茅ヶ崎市浜見平4-5-310
イザワ ススム
氏名 井沢 道

ナガミハラ ジカミブヤ
住所 神奈川県相模原市上郷間1129-5
ムラカミ ジョウジ
氏名 村上松治

ヒラタカク センゴン ガン
住所 神奈川県平塚市千石河岸23-2
イナヒラ ヒラヘル
氏名 横田秀治

手 脳 捷 正 書 (自発)

特開昭52-76372(B)

訂 正 特 許 願

昭和51年 / 月 29日

昭和50年12月22日

特許庁長官 臨

特許庁長官 斎 盛 英 雄

1. 事件の表示

昭和50年特許出願第153107号

2. 発明の名称

発泡性ポリオレフィン樹脂粒子の製造方法

3. 修正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

名称 日本ステレンペーパー株式会社

代表者 ナガノワキチ

代 表 者 長野和吉

4. 代理人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

名称 三菱瓦斯化学株式会社

代表者 ナガノワキチ

代 表 者 相川泰吉



5. 補正の対象 特許願

6. 補正の内容

別紙の通り特許願を補正し、委任状を交付する。

5. 添付書類の目録

1) 明細書 1通

2) 特許願 副本 1通

3) 委任状 1通

6. 別記以外の発明者

住所 神奈川県茅ヶ崎市浜見平4-5-510
氏名 井沢進

住所 神奈川県相模原市上和田1129-5
氏名 村上松治

住所 神奈川県平塚市千石河岸23-2
氏名 植田秀治

1. 発明の名称

ハンボウセイ ジュシリニウム セイソクホウカウ
発泡性ポリオレフィン樹脂粒子の製造方法

2. 発明者

ヒラシカ タナカハラシモジヨウ

住所 神奈川県平塚市中原下宿 199

氏名 アオヤマヒロニキ

(ほか3名)

3. 特許出願人

テヨウタウ ウチサイワイチヨウ

住所 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

名称 日本ステレンペーパー株式会社

ナガノワキチ

代 表 者 長野和吉

4. 代理人

住所 (〒100) 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

名称 三菱瓦斯化学株式会社

相川泰吉

代 表 者 恒岡義郎

(電話番号 283-5125~5130)



昭 53 6.29 発行

特許法第17条の2による補正の掲載
昭和50年特許願第153107号(特開昭
52-263922号 昭和52年6月27日
発行公開特許公報 52-2764号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

序内整理番号	日本分類
7311 27 6424 45	25(BH501.22 26(3)E311

手続補正書 (特許法第17条の2
第1項・規定による補正)

昭和52年6月29日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和50年特許願第153107号

2. 発明の名称

発泡性ポリオレフィン樹脂粒子の
製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

名称 日本スチレンペーパー株式会社

代表者 長野和吉

4. 代理人

住所(〒100)東京都千代田区内二丁目5番2号

名称 三菱瓦斯化学株式会社

代表者 相川義吉

5. 補正により增加する発明の数 なし

6. 補正の対象

明細書、説明、詳細な説明の項

7. 補正の内容

- (1) 明細書 第9頁第9~10行 「50~90重量部」
を「60~120重量部」と訂正する。
- (2) " 第12頁第11行 「架橋」と「架橋」
を訂正する。
- (3) " 第12頁第15行、「30~10重量部」
前に「好んでは、と挿入する。
- (4) " 第16頁第9行 「ポリエチ」を「ポ
リスチ」を訂正する。
- (5) " 第21頁第11行、第22頁第14行、
及ぶ第23頁第18行の「比重」を「平均
比重」を訂正する。
- (6) " 第7頁、第3~7行、「本發明による
…好適である」と削除する。